

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-264084

(43)Date of publication of application : 21.11.1986

(51)Int.Cl.

C09K 11/61

G21K 4/00

(21)Application number : 60-106752

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.1985

(72)Inventor : UMEMOTO CHIYUKI

**(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND RADIATION IMAGE TRANSFORMATION PANEL USING SAID FLUORESCENT SUBSTANCE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** A fluorescent substance, obtained by incorporating a specific amount of a rare earth element halide in a bivalent europium-activated alkaline earth fluoride halide fluorescent substance containing a sodium halide and having remarkably improved stimulating emission characteristics.

**CONSTITUTION:** A bivalent europium-activated alkaline earth metal fluoride halide fluorescent substance expressed by the composition formula  $MII\text{FX} \cdot a\text{NaX} \cdot b\text{LnX}''^3 : x\text{Eu}^{2+}$  (MII is Ba, Ca or Sr; X and X' are Cl, Br or I; X'' is F, Cl, Br or I; Ln is Sc, X, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb or Lu;  $0 < a \leq 2$ ;  $0 < b \leq 5 \times 10^{-2}$ ;  $0 < x \leq 0.2$ ). In general, the aimed fluorescent substance is produced by mixing an alkaline earth metal fluoride with alkaline earth metal halide, rare earth element halide, sodium halide and a europium compound in the state of, e.g. suspension, removing water, drying the resultant material, finely pulverizing the dried material, and firing the resultant fine powder.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**Best Available Copy**

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-264084

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>C 09 K 11/61  
G 21 K 4/00

識別記号

庁内整理番号

7215-4H  
8406-2G

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体およびそれを用いた放射線像変換パネル

⑯ 特 願 昭60-106752

⑰ 出 願 昭60(1985)5月17日

⑱ 発 明 者 梅 本 千 之 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地

⑳ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

蛍光体およびそれを用いた  
放射線像変換パネル

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 組成式(I):



(ただし、 $M^I$ はBa、CaおよびSrからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X''はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；LnはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そして、a、bおよびxはそれぞれ $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 5 \times 10^{-2}$ および $0 < x \leq 0.2$ の

範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体。

2. 組成式(I)におけるbが $1.2 \times 10^{-2} \leq b \leq 3 \times 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式(I)におけるaが $10^{-2} \leq a \leq 5 \times 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

4. 組成式(I)における $M^I$ がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

5. 組成式(I)におけるXがBrおよびIのうちの少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式(I)におけるX'がBrであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

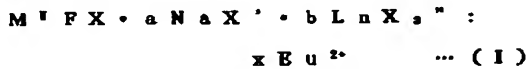
7. 組成式(I)におけるX''がFであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光

体。

8. 組成式 (I) における  $x$  が  $10^{-6} \leq x \leq 10^{-2}$  の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

9. 支持体とこの上に設けられた輝度性蛍光体層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該輝度性蛍光体層が、下記組成式 (I) で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を含むことを特徴とする放射線像変換パネル。

組成式 (I) :



(ただし、 $M^{\text{II}}$  は Ba、Ca および Sr からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；X および X' はいずれも Cl、Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X'' は F、Cl、Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Ln は Sc、Y、La、Ce、

3

ル。

14. 組成式 (I) における X' が Br であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の放射線像変換パネル。

15. 組成式 (I) における X'' が F であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の放射線像変換パネル。

16. 組成式 (I) における  $x$  が  $10^{-6} \leq x \leq 10^{-2}$  の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の放射線像変換パネル。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【発明の分野】

本発明は、蛍光体およびそれを用いた放射線像変換パネルに関するものである。さらに詳しくは本発明は、二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体、およびこの蛍光体を用いた放射線像変換パネルに関するものである。

#### 【発明の技術的背景および従来技術】

近年において、二価のユーロピウムで賦活した

Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そして、a、b および  $x$  はそれぞれ  $0 < a \leq 2.0$ 、 $0 < b \leq 5 \times 10^{-2}$  および  $0 < x \leq 0.2$  の範囲の数値である)

10. 組成式 (I) における  $b$  が  $1.2 \times 10^{-2} \leq b \leq 3 \times 10^{-2}$  の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の放射線像変換パネル。

11. 組成式 (I) における  $a$  が  $10^{-6} \leq a \leq 5 \times 10^{-1}$  の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の放射線像変換パネル。

12. 組成式 (I) における  $M^{\text{II}}$  が Ba であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の放射線像変換パネル。

13. 組成式 (I) における X が Br および I のうちの少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の放射線像変換パネ

4

アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体 ( $M^{\text{II}}FX : Eu^{2+}$  ; ただし、 $M^{\text{II}}$  は Ba、Ca および Sr からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、X は Cl、Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンである) は、X線などの放射線の照射を受けるとそのエネルギーの一部を吸収して蓄積し、そのうち450~900nmの波長領域の電磁波の照射を受けると近紫外乃至青色領域に発光を示すこと、すなわち、該蛍光体は輝度発光を示すことが見出されている(この輝度発光のピーク波長は、蛍光体の成分であるハロゲンXの種類に依存して約385~405nmの波長領域にある)。特に、この二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体は、輝度性蛍光体を利用する放射線像記憶再生方法に用いられる放射線像変換パネル(蓄積性蛍光体シート)用の蛍光体として非常に注目され、多くの研究が行なわれている。

放射線像変換パネルは、その基本構造として支

持体と、その片面に設けられた少なくとも一層の輝尽性蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなる蛍光体層とから構成されるものである。なお、この蛍光体層の支持体とは反対側の表面（支持体に面していない側の表面）には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

上記の輝尽性蛍光体からなる放射線像変換パネルを用いる放射線像記録再生方法は、従来の放射線写真法に代わる有力な方法であり、たとえば特開昭55-12145号公報などに記載されているように、被写体を透過した、あるいは被写体から発せられた放射線エネルギーを放射線像変換パネルを構成する輝尽性蛍光体に吸収させ、そのうちに輝尽性蛍光体を可視光線および赤外線から選ばれる電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光として放出させ、この蛍光を光電的に読取って電気信号を得たのち、この電気信号を感光フィルム等の記録材料、CRT等の表

7

けではパネルに蓄積された放射線エネルギーが充分に放出し尽されず、従って、パネルに残存する放射線エネルギーを放出させるために、たとえば特開昭56-11392号公報に開示されているように、パネルの読出し後に、蛍光体の輝尽発光の励起波長領域の光をパネルに照射して残存する放射線エネルギーを消去する方法が提案されている。

しかしながら、輝尽性蛍光体を含有するパネルにおいては上記のような光による消去を行なった後、一度は消去されたようにみえた放射線エネルギーが、時間の経過と共にその一部が回復する（読出し可能となる）現象が見出されている。この現象（残像特性）は、励起光あるいは消去光の照射では放出されにくい放射線エネルギー（実際はトラップにいたる電子の形でエネルギーが蓄積されている）が、時間の経過と共に放出され易い放射線エネルギーに変換される（放出されにくいトラップから放出され易いトラップに電子が移動する）ためと考えられる。パネルを繰り返し使用す

る装置上に可視像として再生するものである。

この方法によれば、従来の放射線写真法を利用した場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。従って、放射線像記録再生方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の直接医療用放射線撮影において非常に利用価値の高いものである。

上述の放射線像記録再生方法の実施において放射線像変換パネル自体は、放射線の照射および励起光の照射によっても殆ど変質することがないため、長期間にわたって繰り返し使用することができる。通常、パネルに蓄積された放射線エネルギーの読出し操作は、励起光としてレーザー光を用い、先ずこのレーザー光でパネルを走査してパネル中の輝尽性蛍光体を時系列的に励起することにより蓄積されている放射線エネルギーを蛍光として放出させ、次いでこの蛍光を光検出器で検出することにより行なわれている。

実際の使用においてはレーザー光による走査だ

8

る場合、この残像特性は得られる画像の画質に悪影響を及ぼすことになる。

従って、光による消去では除去されえず、光消去後時間の経過と共に放出され易くなる残存放射線エネルギーの量を低減させることにより、画質に悪影響を及ぼす残像特性を少しでも改良することは大きな意味がある。

本出願人は、蛍光体の輝尽発光輝度の向上を目的として、前記蛍光体の一種である二価ユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に特定量のハロゲン化ナトリウムが含有されてなる蛍光体について既に特許出願している（特開昭59-56479号公報）。このハロゲン化ナトリウムが含有された二価ユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体は、ハロゲン化ナトリウム未添加の蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示すが、その反面、上述したような輝尽発光特性が悪化する傾向にある。従って、ハロゲン化ナトリウム含有二価ユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体における輝尽発光特性の改良が望まれている。

る。 [発明の要旨]

本発明は、輝度発光特性が向上した二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を提供することをその目的とするものである。なお、本発明において輝度発光特性の向上とは特に、蛍光体に放射線を照射したのち一度励起光で励起し、さらに光による消去を行なった後、一定時間経過後再び励起光で励起したときの残存発光量が低減することを意味する。

また、本発明は、残像特性が向上した二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体使用の放射線像変換パネルを提供することもその目的とするものである。

本発明者は、上記目的を達成するために、ハロゲン化ナトリウム含有二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体について種々の研究を行なった。その結果、該蛍光体に希土類元素のハロゲン化物を特定量含有させることにより、その輝度発光特性を顕著に改良することができることを見出し、本発明に到達したもので

1 1

弗化ハロゲン化物系蛍光体である。

また、本発明の放射線像変換パネルは、支持体とこの上に設けられた輝度性蛍光体層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該輝度性蛍光体層が、上記組成式(I)で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を含有することを特徴とする。

本発明は、上記組成式(I)で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体にX線などの放射線を照射した後励起光で励起したときの輝度発光量(初期発光量)に対して、この励起の後消去を行ない、さらに一定時間経過後この蛍光体を再び励起光で励起したときの輝度発光量(残存発光量)が顕著に低減するという新たな知見に基づいて完成されたものである。

従って、上記組成式(I)で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を用いた本発明の放射線像変換パネル

ある。

すなわち、本発明の蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、 $M^2$ はBa、CaおよびSrからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； $X''$ はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；LnはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そして、a、bおよびxはそれぞれ $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 5 \times 10^{-2}$ および $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされる、特定量のハロゲン化ナトリウムに加えさらに希土類元素のハロゲン化物を特定量含有する二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属

1 2

はその残像特性が向上するために、画質の優れた画像を定常的に得ることができる。

[発明の構成]

上記組成式(I)で表わされる本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体は、たとえば、以下に記載するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

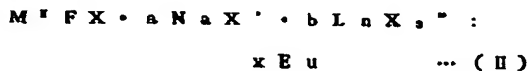
- 1) アルカリ土類金属弗化物、
- 2) アルカリ土類金属ハロゲン化物(ただし、アルカリ土類金属弗化物は除く)、
- 3) 希土類元素のハロゲン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、
- 4) ハロゲン化ナトリウム(ただし、弗化ナトリウムは除く)、および
- 5) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロピウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

を用意する。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウムなどをフラックスとして使用しても

よい。

蛍光体の製造に際しては先ず、上記1)のアルカリ土類金属弗化物、2)のアルカリ土類金属ハロゲン化物、3)の希土類元素のハロゲン化物、4)のハロゲン化ナトリウムおよび5)のユーロピウム化合物を用いて、化学量論的に、

組成式(II)：



(ただし  $M^{\text{I}}$ 、 $X$ 、 $X'$ 、 $X''$ 、 $Ln$ 、 $a$ 、 $b$  および  $x$  の定義は前述と同じである) に対応する相対比となるように秤量混合する。

上記の混合物操作は、たとえば懸濁液の状態で行なわれる。そして、この蛍光体原料混合物の懸濁液から水分を除去することにより固形状の乾燥混合物が得られる。この水分の除去操作は、常温もしくはあまり高くない温度(たとえば、200℃以下)にて、減圧乾燥、真空乾燥、あるいはその両方により行なわれるのが好ましい。もちろん混合操作は上記の方法に限られるものでない。

15

ーロピウムに還元される。

なお、上記の焼成条件で蛍光体原料混合物を一度焼成したのちにその焼成物を放冷後粉碎し、さらに再焼成(二次焼成)を行なう方法を利用してもよい。再焼成は、上記の還元性雰囲気あるいは窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気下で、500～800℃の焼成温度にて0.5～12時間かけて行なわれる。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗滌、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法により、下記組成式(I)で表わされる本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を得られる。

組成式(I)：



17

なお、上記3)の希土類元素のハロゲン化物および4)のハロゲン化ナトリウムは、蛍光体原料の秤量混合時に添加しないでこの乾燥混合物に添加されてもよい。さらに、以下に述べるように乾燥混合物の焼成を二度以上行なう場合には、3)および4)の化合物は一次焼成後に添加されてもよい。

次に得られた乾燥混合物は微細に粉碎され、その粉碎物は石英ボート、アルミナルツボなどの耐熱性容器に充填されて、電気炉中で焼成が行なわれる。焼成温度は500～1300℃の範囲が適当であり、焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～8時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの還元性の雰囲気を利用する。使用されるユーロピウム化合物が三価のユーロピウムを含む場合には、その還元性の雰囲気によって焼成過程において三価のユーロピウムは二価のユ

16

(ただし、 $M^{\text{II}}$ はBa、CaおよびSrからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ および $X'$ はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； $X''$ はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； $Ln$ はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そして、 $a$ 、 $b$ および $x$ はそれぞれ  $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 5 \times 10^{-2}$  および  $0 < x \leq 0.2$  の範囲の数値である)

上記組成式(I)で表わされる本発明の蛍光体において、 $X$ 線などの放射線を照射した後450～900nmの波長領域の電磁波で励起した時の輝度発光特性(残存発光量/初期発光量の比率、すなわち相対発光量)の点から、希土類元素のハロゲン化物 $LnX''$ の含有量を表わす $b$ 値は  $1.2 \times 10^{-3} \leq b \leq 3 \times 10^{-2}$  の範囲にあるの

18

が好ましく、さらに好ましくは、 $2 \times 10^{-3} \leq b \leq 2 \times 10^{-2}$ の範囲である。この場合、希土類元素(Ln)はYb、Dy、Er、Y、LaおよびGdであるのが好ましく、ハロゲンXはFであるのが好ましい。

また、主として絶対発光量(初期発光量の絶対値)の点から、ハロゲン化ナトリウムを表わすNaXはNaBrであるのが好ましく、その量を表わすa値は $10^{-4} \leq a \leq 5 \times 10^{-1}$ の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは $5 \times 10^{-4} \leq a \leq 10^{-1}$ の範囲である。

上記相対発光量および絶対発光量の点から、組成式(I)においてアルカリ土類金属を表わすMはBaであるのが好ましく、さらに好ましくは本出願人による特開昭59-11763号明細書に記載されているように、MがBa、CaおよびSrからなり、CaとSrの総和量が $5 \times 10^{-2}$ (グラム当量)以下の範囲にある場合である。ユーロピウムの賦活量を表わすx値は $10^{-3} \leq x \leq 10^{-1}$ の範囲にあるのが好ましい。

## 19

ては、次のような物質を挙げることができる。

特開昭55-160078号公報に記載されているような金属酸化物；特開昭59-27980号公報に記載されているようなテトラフルオロホウ酸化合物；特開昭59-47289号公報に記載されているようなヘキサフルオロ化合物；特開昭59-75200号公報に記載されているアルカリ金属ハロゲン化物( $M^1X$ ；ただし、 $M^1$ はLi、K、RbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンである)；二価金属のハロゲン化物( $M^2X_2$ ；ただし、 $M^2$ はBeおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり、XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンである)および三価金属のハロゲン化物( $M^3X_3$ ；ただし、 $M^3$ はAl、GaおよびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、XはF、Cl、BrおよびIからなる群より

組成式(I)においてハロゲンを表わすXは、絶対発光量の点からBrおよびIのうちの少なくとも一種であるのが好ましい。なお、上述のように本発明の蛍光体の輝度起振スペクトルは450~900nmの波長領域にあるが、そのピーク波長はハロゲンXに依存してCl、Br、Iの順に次第に長波長側へシフトする。従って、現在起振光の光源としての実用が考えられているHe-Neレーザー(633nm)、半導体レーザー(赤外線放射)等とのマッチングの点からも、ハロゲンを表わすXはBrおよびIのうちの少なくとも一種であるのが好ましい。

なお、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体は、基本組成として上記組成式(I)を有するものであり、その製造に際しては希土類元素のハロゲン化物を添加することによる効果(残存発光量の減少)が失われない範囲内で種々の添加成分が添加されていてもよく、そのような添加成分を含むものも本発明の蛍光体に包含される。添加成分の具体例とし

## 20

り選ばれる少なくとも一種のハロゲンである)；特開昭56-116777号公報に記載されているZrおよびSc；特開昭57-23673号公報に記載されているB；特開昭57-23675号公報に記載されているAs；および、特開昭59-56480号公報に記載されているような遷移金属。

なお、上記特開昭55-160078号公報に記載されているような金属酸化物の添加は、特に焼成工程における蛍光体の焼結防止、並びに得られる蛍光体の輝度起振度および粉体流動性の向上に効果がある。金属酸化物を添加する場合に、その量は $M^1FX$ 母体1モルに対して $5 \times 10^{-4} \sim 0.5$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 0.3$ モル、さらに好ましくは $10^{-4} \sim 0.2$ モルの範囲である。特に好ましい金属酸化物としては $SiO_2$ および $Al_2O_3$ が挙げられる。

上記組成式(I)で表わされる本発明の蛍光体の一例である $BaFBr \cdot 0.001 NaBr \cdot b YbF_3 \cdot 0.004 SiO_2 \cdot 0.0005 Eu^{2+}$ 蛍光体

を結合剤中に分散状態で含有させた蛍光体層を有する放射線像変換パネルについては、蛍光体中の  $YbF_3$  の含有量を表わす  $b$  値と相対発光量は第1図に示すような関係にある。なお、第1図において、縦軸の相対発光量は初期発光量を測定した後白色蛍光灯で約3分間光消去を行ない、さらに35℃の温度で3時間経過後同一条件で再び測定したときの残存発光量の相対値（残存発光量／初期発光量）で表わされている。

第1図から明らかなように、上記  $BaFBr \cdot 0.001 NaBr \cdot bYbF_3 \cdot 0.004 SiO_2 : 0.0005 Eu^{2+}$  蛍光体を含有する放射線像変換パネルは、蛍光体における弗化イッテルビウムの含有量（ $b$  値）が  $0 < b \leq 5 \times 10^{-2}$  の範囲である場合にその残存発光量が減少する（すなわち、残像特性が向上する）。そして特に  $b$  値が  $1.2 \times 10^{-2} \leq b \leq 3 \times 10^{-2}$  の範囲である場合に、この蛍光体を用いたパネルはその残像特性が著しく向上する。

このような傾向は、組成式（I）で表わされる



デン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどのような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ニトロセルロースと線状ポリエステルとの混合物およびニトロセルロースとポリアルキル（メタ）アクリレートとの混合物である。なお、これらの結合剤は架橋剤によって架橋されたものであってもよい。

塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アル

他の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を用いた放射線像変換パネルにおいても同様であることが確認されている。

次に、本発明の放射線像変換パネルについて説明する。

本発明の放射線像変換パネルは、基本的には支持体と、その上に設けられた蛍光体層とから構成されるものであり、蛍光体層は、輝尽性蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなるものである。蛍光体層は、たとえば、次のような方法により支持体上に形成することができる。

まず上記組成式（I）で表わされる輝尽性蛍光体の粒子と結合剤とを適当な溶剤に加え、これを十分に混合して、結合剤溶液中に蛍光体粒子が均一に分散した塗布液を調製する。

蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリ

## 2.4

コールとのエステル；ジオキササン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；そして、それらの混合物を挙げることができる。

塗布液における結合剤と蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1：1乃至1：100（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に1：8乃至1：40（重量比）の範囲から選ぶのが好ましい。

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体粒子の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体粒子との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例としては、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ジフェニルなどの燐酸エステル；フタル



酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチルなどのフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

上記のようにして調製された蛍光体粒子と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の乾燥を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえばドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。

塗膜形成後、塗膜を乾燥して支持体上への蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は20  $\mu\text{m}$ 乃至1 mmとする。ただ

## 27

材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした紙などを挙げることができる。ただし、放射線像変換パネルの情報記録材料としての特性および取扱いを考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルムである。このプラスチックフィルムにはカーボンブラックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよく、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が練り込まれていてもよい。前者は高鮮鋭度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体であり、後者は高感度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体である。

公知の放射線像変換パネルにおいては、支持体

し、この層厚は50乃至500  $\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

また、蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成した後、これを支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

なお、蛍光体層は一層だけでもよいが、二層以上を積層してもよい。積層する場合にはそのうちの少なくとも一層が上記の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物系蛍光体を含有する層であればよい。また、単層および積層のいずれの場合においても、上記蛍光体とともに別種の輝度性蛍光体を併用することができる。

支持体は、従来放射線写真法における増感紙の支持体として用いられている各種の材料あるいは放射線像変換パネルの支持体として公知の各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような

28

と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質（鮮鋭度、粒状性）を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層を設けることも行なわれている。本発明で用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができる。

さらに、特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層あるいは光吸収層などが設けられている場合には、その表面を意味する）には、微細な凹凸が均質に形成されていてもよい。

通常の放射線像変換パネルにおいては、支持体に接する側とは反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明

な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明の放射線像変換パネルについても設置することが好ましい。

透明保護膜は、たとえば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチロール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の表面に塗布する方法により形成することができる。あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどから別に形成した透明な薄膜を蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法によっても形成することができる。このようにして形成する透明保護膜の膜厚は、約3乃至20 $\mu\text{m}$ とするのが望ましい。

なお、特開昭55-183500号公報、特開昭57-98300号公報等に記載されているよ

## 3 1

臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.044 g および二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 0.1 g を添加混合して、均一な混合物とした。

次いで、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900 $^{\circ}\text{C}$ の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却した。得られた焼成物を粉碎して、弗化イッテルビウムが含有された粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 0.001 \text{ NaBr} \cdot 0.003 \text{ YbF}_3 \cdot 0.004 \text{ SiO}_2 \cdot 0.0005 \text{ Bu}$ ) を得た。

また、上記蛍光体の製造において弗化イッテルビウムの添加量を  $\text{BaFBr}$  1モルに対して  $5 \times 10^{-4}$ モル (0.049 g)、 $10^{-3}$ モル (0.097 g)、 $10^{-2}$ モル (0.974 g)、 $5 \times 10^{-2}$ モル (4.87 g) の範囲で変化させることにより、弗化イッテルビウムの含有量の異なる種々の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム系

うに、本発明の放射線像変換パネルは着色剤によって着色されていてもよく、着色によって得られる画像の鮮鋭度を向上させることができる。また特開昭55-148447号公報に記載されているように、本発明の放射線像変換パネルは同様の目的でその蛍光体層中に白色粉体が分散されていてもよい。

以下に、本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

## [実施例1]

弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) 175.34 g、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 333.18 g、および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.392 g を蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 500 cc に添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を60 $^{\circ}\text{C}$ で3時間減圧乾燥した後、さらに150 $^{\circ}\text{C}$ で3時間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉碎した後、その粉碎物100 g に弗化イッテルビウム ( $\text{YbF}_3$ ) 0.292 g、

## 3 2

蛍光体を得た。

次に、得られた各蛍光体を用いて以下のようにして放射線像変換パネルを製造した。

蛍光体粒子と線状ポリエステル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを加し、さらに硝化度11.5%のニトロセルロースを添加して蛍光体粒子を分散状態で含有する分散液を調製した。この分散液に燐酸トリクレジル、 $n$ -ブタノール、そしてメチルエチルケトンを加したのち、プロベラミキサーを用いて充分に攪拌混合して、蛍光体粒子が均一に分散し、かつ結合剤と蛍光体粒子との混合比が1:20、粘度が25~35 $\text{P.S}$  (25 $^{\circ}\text{C}$ ) の塗布液を調製した。

この塗布液を、ガラス板上に水平に置いた二酸化チタン練り込みポリエチレンテレフタレートシート (支持体、厚み: 250 $\mu\text{m}$ ) の上にドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25 $^{\circ}\text{C}$ から100 $^{\circ}\text{C}$ に徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なった。

このようにして、支持体上に厚さが200 $\mu$ mの蛍光体層を形成した。

そして、この蛍光体層の上にポリエチレンテレフタレート（厚み：12 $\mu$ m、ポリエステル系接着剤が付与されているもの）を接着剤層側を下に向けて置いて接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、蛍光体層および透明保護膜から構成された各種の放射線像変換パネルを製造した。

#### 【比較例1】

実施例1において、粉砕物100gに弗化イッテルビウムを添加しないで臭化ナトリウム及び二酸化ケイ素のみを添加すること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体（BaFBr・0.001 NaBr・0.004 SiO<sub>2</sub> : 0.0005Eu<sup>2+</sup>）を得た。

次いで、得られた蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の方法で、支持体、蛍光体層および透明保護膜から構成された放射線像変換パネル

35

光量をとったグラフである。

第1図から明らかなように、本発明のBaFBr・0.001 NaBr・bYbF<sub>3</sub>・0.004 SiO<sub>2</sub> : 0.0005Eu<sup>2+</sup>蛍光体の放射線像変換パネルにおいて、b値が0 < b ≤ 5 × 10<sup>-2</sup>の範囲にある場合に蛍光体の残存発光量が減少し、残像特性が向上した。

#### 【実施例2】

実施例1において、粉砕物100gに弗化イッテルビウムの代りに下記第1表に示す希土類元素（Ln）の弗化物の添加量をBaFBr1モルに対して各々3 × 10<sup>-2</sup>モルを添加すること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、希土類元素（Ln）の弗化物が含有された粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体（BaFBr・0.001 NaBr・0.003 LnF<sub>3</sub>・0.004 SiO<sub>2</sub> : 0.0005Eu<sup>2+</sup>）を得た。

次いで、得られた各蛍光体粒子を用いて、実施例1の方法と同様の方法で、支持体、蛍光体層および透明保護膜から構成された各種の放射線像変

換パネルを製造した。

次に、実施例1および比較例1で得られた各放射線像変換パネルを以下に記載する残像特性試験により評価した。

放射線像変換パネルに管電圧80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザー光（波長：632.8nm）を10line/mmの走査密度で走査して励起したときの輝度発光量（初期発光量）を測定した。また、このパネルを白色蛍光灯で約3分間光消滅し、その後35℃の温度で3時間放置した後再びHe-Neレーザー光で励起して輝度発光量（残存発光量）を測定した。残像特性は、【残存発光量/初期発光量】の比率を相対発光量として評価を行なった。

得られた結果をまとめて第1図にグラフの形で示す。

第1図は、BaFBr・0.001 NaBr・bYbF<sub>3</sub>・0.004 SiO<sub>2</sub> : 0.0005Eu<sup>2+</sup>蛍光体を含有する放射線像変換パネルについて、横軸にYbF<sub>3</sub>の含有量（b値）をとり、縦軸に相対発

36

換パネルを製造した。

次に、実施例2で得られた各々の放射線像変換パネルを上記残像特性試験により評価した。得られた結果をまとめて第1表に示す。尚、第1表には、実施例1および比較例1の結果も併記する。

以下 余白

第1表

	希土類元素の 弗化物	残存発光量 初期発光量
実施例1	YbF <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-6}$
実施例2	ScF <sub>3</sub>	$1.7 \times 10^{-6}$
	CeF <sub>3</sub>	$2.4 \times 10^{-6}$
	SmF <sub>3</sub>	$2.3 \times 10^{-6}$
	TbF <sub>3</sub>	$1.6 \times 10^{-6}$
	DyF <sub>3</sub>	$1.4 \times 10^{-6}$
	ErF <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-6}$
	YF <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-6}$
	LaF <sub>3</sub>	$1.3 \times 10^{-6}$
	GdF <sub>3</sub>	$1.2 \times 10^{-6}$
比較例1	——	$2.5 \times 10^{-6}$

第1表から明らかなように、本発明の希土類元

素(Ln)の弗化物が特定量添加された蛍光体  
(BaFBr・0.001NaBr・0.003LnF<sub>3</sub>・  
0.004SiO<sub>2</sub>・0.0005Eu<sup>2+</sup>)を用いた放射線  
像変換パネルは、その添加量が適量の範囲にある  
場合には残存発光量が減少し、残像特性が向上し  
た。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、BaFBr・0.001NaBr・b  
YbF<sub>3</sub>・0.004SiO<sub>2</sub>・0.0005Eu<sup>2+</sup>蛍光体  
を含有する放射線像変換パネルについて、Yb  
F<sub>3</sub>の含有量(b値)と相対発光量との関係を示  
すグラフである。

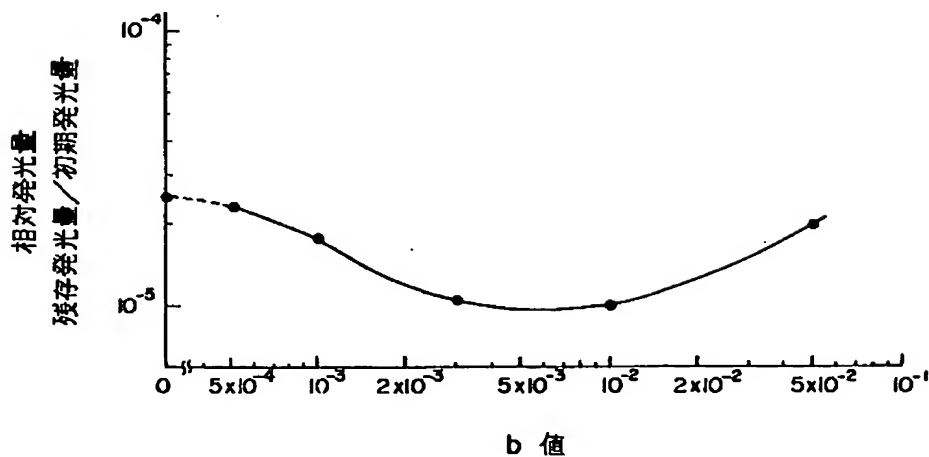
特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 柳川 泰 男

39

40

第1図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**